

Лекция 8.

3.2 Простые полупроводники

3.2.1 Основные группы полупроводниковых материалов

На рисунке 3.10 приведена общая классификация полупроводниковых материалов. Полупроводниковые материалы, общая классификация которых приведена на рисунке 3.10, можно разделить на следующие основные группы:

– **простые полупроводники** – химические элементы, образуют решетку типа алмаз и имеют ковалентную связь: В-бор, Si-кремний, Ge-германий, Р-фосфор, As-мышьяк, S-сера, Sb-сурьма, Те-теллур, I-иод, Se-селен;

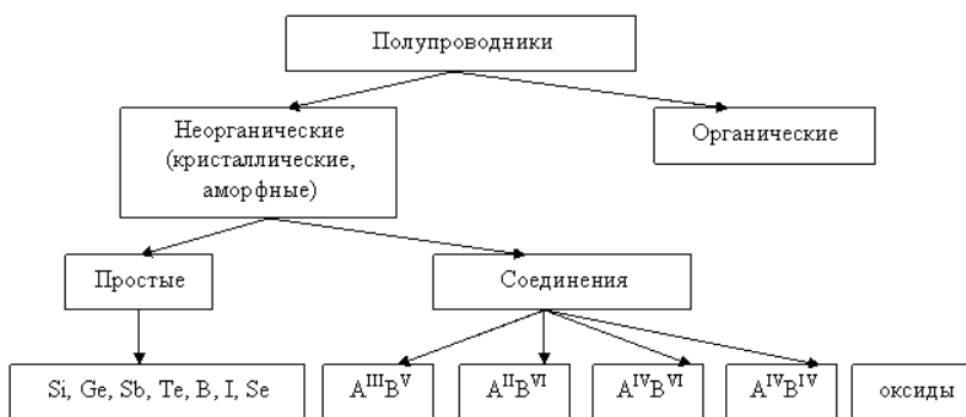


Рисунок 3.10 - Общая классификация полупроводниковых материалов

– **полупроводниковые химические соединения** типа: A^{IV}B^{IV} (SiC), A^{III}B^V (InSb, GaAs); A^{II}B^{IV} (CdS, ZnSe); A^{IV}B^{VI} (PbS, PbSe, SnSe, SnTe), (оксиды (Cu₂O, TiO₂);

– **многофазные полупроводниковые материалы** с полупроводящей или проводящей фазой из карбида кремния, графита.

Для промышленного изготовления полупроводниковых приборов, элементов и интегральных схем используют как *монокристаллические*, так и *поликристаллические* материалы. Монокристаллы обладают более совершенной структурой, хорошо изучены, явления в них поддаются расчетам и моделированию, и поэтому они обеспечивают идентичность параметров приборов на их основе.

Все кристаллы можно разделить по степени совершенства решетки на идеальные и реальные, а по составу – на стехиометрические и нестехиометрические. *Идеальные* – это кристаллы, каждый атом которых находится в положении, характеризуемом минимумом потенциальной энергии, т.е. расположен упорядоченно как по отношению к ближайшему атому, так и по отношению к атомам всего объема кристалла.

Стехиометрией кристаллов принято называть пропорциональность весового состава атомным весам в его химической формуле. Идеальные кристаллы являются стехиометрическими по составу. В отличие от идеальных кристаллов в *реальных* или дефектных кристаллах имеются нарушения кристаллической решетки или химического состава.

Природных монокристаллических полупроводниковых материалов, годных для

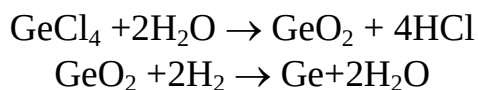
промышленного использования, нет. Их получают искусственным путем различными методами кристаллизации: выращивание из расплава; из раствора; из газовой фазы. Наибольшее распространение получили методы Бриджмена, Стокбаргера, Чохральского, зонная плавка в тигле и бестигельная зонная плавка. Метод Чохральского – основной для получения монокристаллов германия и кремния.

Способы получения монокристаллов

1. *Вытягивание из расплава по методу Чохральского.* Процесс осуществляется в атмосфере H_2 , инертных газов или в вакууме. В расплав поликристаллического кремния помещают затравку монокристаллического кремния и медленно поднимают. Появляется градиент температуры, при определенном значении которого начинается кристаллизация. При этом примеси остаются в расплаве.
2. *Методы направленной и зонной кристаллизации расплава в установках горизонтального или вертикального типа с использованием нагревателей сопротивления или индукционного нагрева.* При получении монокристаллов необходимой кристаллографической ориентации используют ориентированные определенным образом монокристаллические затравки.
3. *Метод бестигельной зонной плавки.* Наиболее широко используется для получения монокристаллического кремния со сравнительно невысокой плотностью. Отсутствие контакта со стенками контейнера позволяет получать наиболее чистые монокристаллы. Этот процесс совмещают с предварительной дополнительной зонной очисткой.
4. *Кристаллизация из газовой фазы с использованием методов сублимации из газовой фазы и химических транспортных реакций (CdS , ZnS , SiC).*

3.2.2 Германий

Содержание германия в земной коре невелико и составляет около $7 \times 10^{-4}\%$. Элемент IV группы – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$. Источником промышленного получения германия являются побочные продукты цинкового производства, германиевые концентраты, получаемые из медно-свинцово-цинковых руд. В результате химической переработки исходного сырья получают тетрахлорид германия, который путем дальнейших операций переводят в двуокись германия GeO_2 – порошок белого цвета. Двуокись германия восстанавливается в водородной печи при температуре порядка $650 - 700^\circ C$ до элементарного германия, представляющего собой серый порошок.



В качестве тигельного материала используется графит, поскольку германий практически не взаимодействует с графитом и кварцевым стеклом. Затем производится плавление порошка с направленной кристаллизацией расплава. Германий обладает кубической кристаллической решеткой типа алмаза (рисунки 3.11).

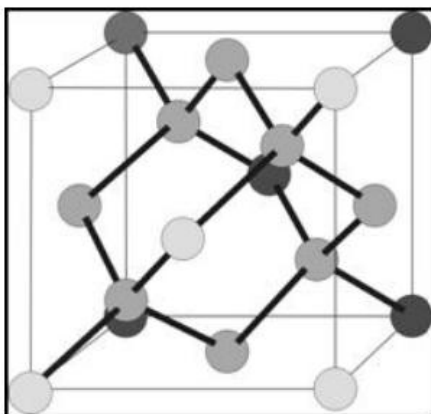


Рисунок 3.11 - Кубическая решетка германия и кремния типа алмаза

В ряде случаев порошок германия получают непосредственно из GeCl_4 путем разложения этого соединения при высокой температуре в атмосфере паров цинка. В дальнейшем порошок германия подвергают травлению в смеси кислот и сплавляют в слитки. Слитки германия используют в качестве исходного материала для получения особо чистого германия методом зонной плавки или непосредственного получения монокристаллов методом вытягивания из расплава.

Степень очистки германия должна быть достаточно высокой. Действительно, при комнатной температуре число собственных носителей заряда в германии равно примерно $2 \times 10^{19} \text{ м}^{-3}$. Так как энергия активации некоторых примесей порядка 0,015 эВ, то при температуре 300 К ($kT \sim 0,025$ эВ) все они ионизированы. Для того чтобы электропроводность германия в этих условиях была собственной, его следует очистить до содержания примесей не более 10^{19} м^{-3} , или на один миллиард атомов германия должно быть не более одного атома примеси, считая, что в 1 м^3 твердого тела находится около 10^{28} атомов.

Германий – химически устойчив на воздухе при комнатной температуре. При нагревании на воздухе до 650°C окисляется с образованием двуокиси германия. При комнатной температуре не растворяется в воде, соляной и разбавленной серной кислотах. Активными растворителями германия в нормальных условиях является смесь азотной и плавиковой кислот, раствор перекиси водорода и травители, содержащие в своем составе окислители. При нагревании интенсивно взаимодействует с галогенами, серой и сернистыми соединениями.

Для изготовления полупроводниковых приборов слитки германия распиливают на пластинки, поверхность которых протравливают для устранения дефектов обработки. Основные свойства германия приведены в таблице 3.1. В соответствии с ГОСТ 16153-71 монокристаллы германия, легированные сурьмой для производства полупроводниковых приборов, выпускают с электронной электропроводностью (ГЭС), и с дырочной электропроводностью, легированные галлием (ГДГ), таблица 3.2. Ориентация слитков (111). Диаметр слитков от 25 – 35 мм, плотность дислокаций не более $(2 - 5) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ в зависимости от маркировочной группы.

Таблица 3.1 – Основные свойства германия и кремния

Свойства	Германий	Кремний
Постоянная решетки, Å	5,66	5,42
Плотность при 20°C, Мг/м ³	5,3	2,3
Температурный коэффициент линейного расширения (0 – 100°C), К ⁻¹	6x10 ⁻⁶	4,2x10 ⁻⁶
Удельная теплопроводность, Вт/(м·К)	55	80
Удельная теплоемкость (0 – 100°C), Дж/(кг·К)	333	710
Температура плавления, °С	936	1414
Теплота плавления, Дж/кг	4,1·10 ⁵	1,6·10 ⁶
Собственное удельное сопротивление при 20 °С, Ом·м	0,68	2·10 ³
Собственная концентрация носителей, м ⁻³	2,5·10 ¹⁹	10 ¹⁶
Ширина запрещенной зоны, эВ при 0 К	0,785	1,21
Ширина запрещенной зоны, эВ при 300 К	0,72	1,12
Подвижность электронов, м ² /(В·с)	0,39	0,14
Подвижность дырок, м ² /(В·с)	0,19	0,05
Работа выхода электронов, эВ	4,8	4,3
Первый ионизационный потенциал, В	8,1	8,14
Диэлектрическая проницаемость	16	12,5

Таблица 3.2 – Параметры примесного германия

Удельное сопротивление, $\rho \cdot 10^2$ Ом·м	Диффузионная длина, мм, не менее		Подвижность носителей при 21 ± 3°C м ² /(В·с), не менее	
	<i>n</i> -тип	<i>p</i> -тип	<i>n</i> -тип	<i>p</i> -тип
0,1 – 0,23	–	–	0,18	0,13
0,24 – 0,49	0,3	0,3	0,23	0,14
0,50 – 0,89	0,4	0,5	0,26	0,15
0,9 – 2,4	0,5	0,6	0,31	0,16
2,5 – 4,1	0,8	0,8	0,33	0,17
4,2 – 15,9	1,0	1,0	0,34	0,18
16 – 35	1,2	1,2	–	–
Более 35	3	3	–	–

Для изготовления полупроводниковых приборов применяют германий с определенными добавками электрически активных примесей.

Основные используемые примеси:

Доноры – P, Se, S;

Акцепторы – In, B, Al, Ag;

Нейтральные – Si, H;

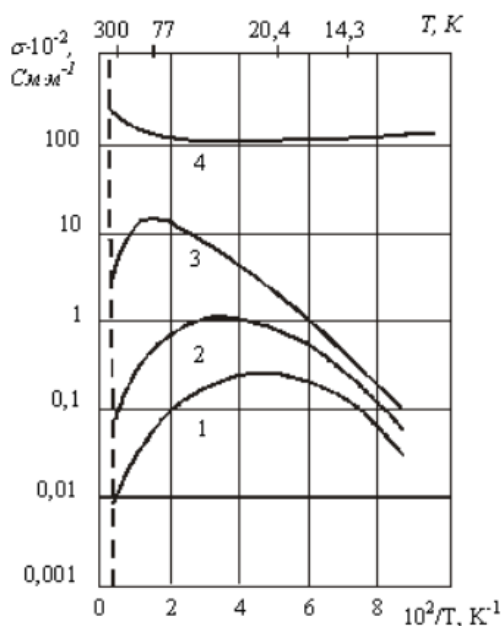
Глубокие уровни – O₂, Ni, Cu.

Маркировка включает три или четыре буквы – ГДЗ, ГЭСЗ, ГДСЗ, которые обозначают: первая буква Г – германий; вторая буква – тип проводимости (Д – дырочный;

Э – электронный); третья и четвертая буквы – легирующая примесь (З – золото, Г – галлий; С – сурьма). Цифра, стоящая после букв, означает удельное сопротивление. Например, ГДГЗ – З – германий с дырочным типом проводимости, легированный галлием и золотом и имеет удельное сопротивление 3 Ом·см.

Для получения монокристаллического германия с низким удельным сопротивлением ($\rho = 7 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ Ом·см) его легируют мышьяком. На рисунке 3.13 приведены зависимости удельной проводимости германия n -типа от температуры при различном содержании примеси мышьяка. Видны области температур, в которых проявляются собственная и примесная электропроводности германия. При большом содержании примесей (кривая 4) получается вырожденный полупроводник.

Германий применяют для изготовления ВЧ- и СВЧ-транзисторов, диодов, тензодатчиков, датчиков ЭДС Холла и других магниточувствительных приборов. Приборы, изготовленные с использованием германия, обладают высоким быстродействием. Хорошие оптические свойства германия позволяют использовать его для изготовления фототранзисторов и фотодиодов, оптических линз для инфракрасных лучей, оптических фильтров, модуляторов диапазона видимого излучения и коротких радиоволн, счетчиков ядерных частиц.



$$1 - 8 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}; 2 - 8 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}; 3 - 7 \cdot 10^{21} \text{ м}^{-3}; 4 - 8 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$$

Рисунок 3.12 – Зависимости удельной проводимости германия n -типа от температуры при различном содержании примеси мышьяка

Существенным недостатком германия является малый диапазон рабочих температур германиевых приборов (-60 – $+70$)°С (из-за малой ширины запрещенной зоны порядка 0,72 эВ) и высокая стоимость.

3.2.3 Кремний

Кремний – один из наиболее распространенных элементов земной коры, в которой его содержится 25,75 %. Заполнение электронных оболочек имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Кислородные соединения кремния встречаются в чистом виде и в различных минералах, в частности, в виде кремнезема или силикатов. Это самый важный полупроводниковый материал для электронной промышленности. В настоящее время приборы на основе кремния составляют примерно 98 % всех производимых в мире полупроводниковых

приборов. При комнатной температуре относительно инертен. Не растворяется в воде, не взаимодействует со многими кислотами в любой концентрации. Хорошо растворим лишь в смеси азотной и плавиковой кислот и в кипящих щелочах. Выше 900°C начинает интенсивно окисляться с образованием двуокиси кремния. При нагревании легко взаимодействует с галогенами и с азотом (1100-1300°C). Кремний обладает алмазоподобной кубической кристаллической решеткой (см. рисунок 3.14), которая может быть представлена в виде двух взаимопроникающих гранецентрированных решеток. Каждый атом кремния имеет четыре ближайших соседних атома, с которыми он образует ковалентные связи. Параметр решетки кремния составляет 0,357 нм, а расстояние между двумя ближайшими соседними атомами равно 0,235 нм.

В некоторых случаях приборы на основе германия оказались нестабильными из-за высоких токов утечки *p-n*-переходов, что является следствием относительно узкой ширины запрещенной зоны (0,66 – 0,72 эВ). Кремний, ширина запрещенной зоны которого равна 1,12 эВ, заменил германий и позволил почти полностью исключить его как материал для производства твердотельных приборов. Кремниевые приборы могут работать в диапазоне температур до 150°C, тогда как приборы на основе германия – в интервале температур до 100°C. Есть и другие причины, которые привели к происшедшей замене материала. Успешное развитие планарной технологии связано с высоким качеством термически выращенной окиси кремния, в то время как окись германия растворима в воде и потому непригодна для производства приборов. Небольшая величина собственного удельного сопротивления германия (47 Ом·см) препятствует созданию выпрямительных приборов с высоким пробивным напряжением. Собственное удельное сопротивление кремния составляет ~ 230 000 Ом·см, благодаря чему этот элемент стал основой не только высоковольтных выпрямительных приборов, но и некоторых видов приборов, работающих в качестве датчиков, чувствительных к инфракрасной области спектра. Наконец, в экономическом отношении применение кремния в электронике более выгодно, чем использование германия, так как стоимость кремния высокого уровня чистоты в десять раз ниже стоимости германия.

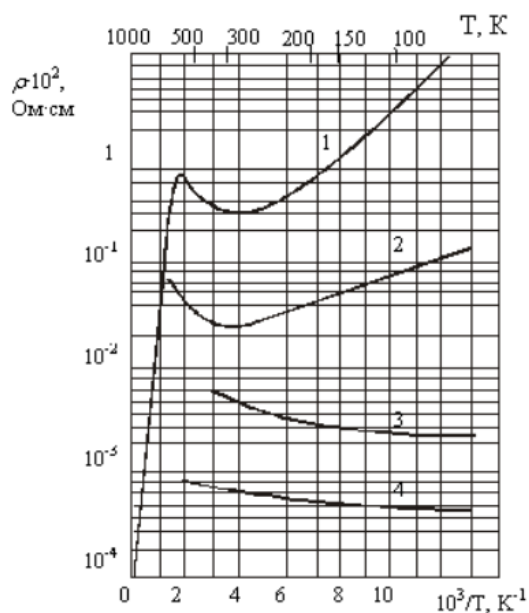
Возникновение проблем подобного рода препятствует широкому применению и полупроводниковых соединений. Например, очень сложно вырастить высококачественный окисел на поверхности GaAs, так как один элемент окисляется легче другого, оставляя на поверхности металлическую фазу. Такой материал сложно легировать и трудно получать слитки большого диаметра и совершенной кристаллической структуры. Развитие технологии соединений $A^{III}B^V$ связано, в частности, с достижениями прежде всего в области кремниевой технологии.

Проводимость кремния сильно зависит от наличия примесей. На рисунке 3.13 приведены зависимости удельного сопротивления кремния *n*- и *p*-типа от концентрации примесей. При использовании кремния верхний предел рабочей температуры полупроводниковых приборов может составлять в зависимости от степени очистки материала – 120 – 200°C.

Таким образом, достоинством кремния является большая ширина запрещенной зоны (1,12 эВ), что обеспечивает работу приборов при достаточно высоких температурах. Недостатками являются низкие значения подвижности электронов и дырок и относительно высокая стоимость.

Параметры монокристаллов кремния приведены в таблице 3.3. Для получения кремния *p*-типа проводят легирование акцепторными примесями – *алюминием или бором*. Энергия активации примесей равна 0,057 и 0,045 эВ, соответственно.

Легирование — внедрение небольших количеств примесей или структурных дефектов с целью контролируемого изменения электрических свойств полупроводника, в частности, его типа проводимости.



1– $4,7 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$; 2– $2,7 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$; 3–
 $4,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$; 4– $4,7 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$

Рисунок 3.13 – Зависимости
удельного сопротивления
кремния *n*-типа от температуры
при различной концентрации
примеси фосфора

Кремний *n*-типа получают легированием донорными примесями: As – мышьяк, Sb – сурьма, P – фосфор. Энергия активации примеси равна 0,049 эВ, 0,039 эВ, 0,044 эВ соответственно. В зависимости от концентрации примеси удельное сопротивление меняется от 10^2 до 10^{-2} Ом·см.

Таблица 3.3 – Параметры монокристаллического кремния

Марка	Группа	Удельное электрическое сопротивление $\rho \cdot 10^2$, Ом·м	Плотность дислокаций, см^{-2} , не более	Диаметр слитка, мм, не менее	Длина слитка, мм, не менее	Ориентация слитка
КДБ	1, 2	1 – 20	10	33,5 – 72,5	50	(111)
ЭКДБ	3, 4	0,005 – 1	$3 \cdot 10^3$	33,5 – 72,5	40	(111)
ЭКДБ	5, 6	0,5 – 20	$10^3(5)$, $10(6)$	33,5 – 62,5	40	(100)
ЭКЭС	7, 8	0,01 – 0,1	10	33,5 – 72,5	30	(111)
ЭКЭФ	9, 10	0,01 – 1	$3 \cdot 10^3$	33,5 – 72,5	30	(111)
ЭКЭФ	11, 12	1 – 20	10	33,5 – 72,5	40	(111)
ЭКЭФ	13, 14	0,1 – 10	$2 \cdot 10^3(13)$, $10(14)$	33,5 – 62,5	40	(100)

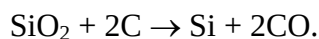
Маркировка. В соответствии с ГОСТ 19658-74 кремний монокристаллический, получаемый методом Чохральского и предназначенный для изготовления эпитаксиальных структур, выпускается трех марок и 14 групп. Марки состоят из четырех букв: ЭКДБ, ЭКЭС, ЭКЭФ, которые означают: Э – эпитаксиальный, К – кремний, Д – дырочный, Э – электронный, Б – бор, С – сурьма, Ф – фосфор.

Получение кремния. Основной объем монокристаллического кремния (80 – 90 %), потребляемого электронной промышленностью, выращивается по методу Чохральского. Метод Чохральского (CZ кристаллы), открытый польским ученым Чохральским в 1916 году, является методом производства монокристаллов кремния в больших объемах и исключительного качества. Значения удельного сопротивления кристаллов кремния, выращенных по методу Чохральского и легированных бором, находятся в диапазоне от 0,0005 до 50 Ом·см; радиальная однородность удельного сопротивления не хуже 5 %. Для кристаллов кремния, легированных мышьяком и фосфором, значения удельного сопротивления составляют 0,005 – 40 Ом·см, причем для получения более низких значений чаще всего кристаллы легируют мышьяком. Для получения кристаллов с

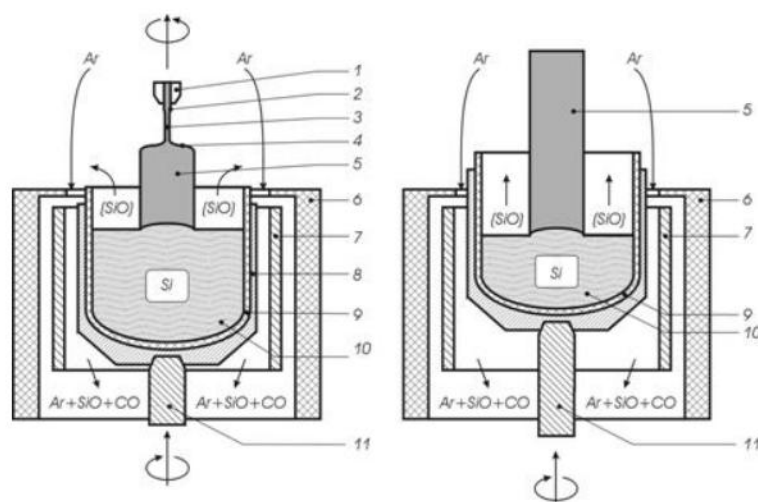
удельным сопротивлением 0,01 Ом·см в качестве легирующей примеси также используют сурьму.

В качестве затравки используют поликремний, процесс получения которого проводят в огромной печи с тремя большими графитовыми электродами при пропускании тока величиной до 10 000 А. Electroды внутри полностью заполнены SiO₂ (кварцевый песок) и углеродом (уголь) в определенной весовой пропорции. К этой смеси добавляют несколько дополнительных, секретных ингредиентов (во избежание восстановления SiC) при пропускании тока.

Химическое взаимодействие происходит при температуре ≈ 2000°C и описывается уравнением



На рисунке 3.14 приведена схема реактора для выращивания монокристаллического кремния.



1– держатель затравки; 2– затравка; 3– шейка кристалла; 4– плечо (конус); 5– монокристалл кремния; 6– тепловой экран; 7– нагреватель; 8– держатель тигля; 9– тигель; 10– расплав кремния; 11– вал тигля

Рисунок 3.14 – Схема реактора для выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского: начальная стадия роста кристалла (а); в процессе роста (б)

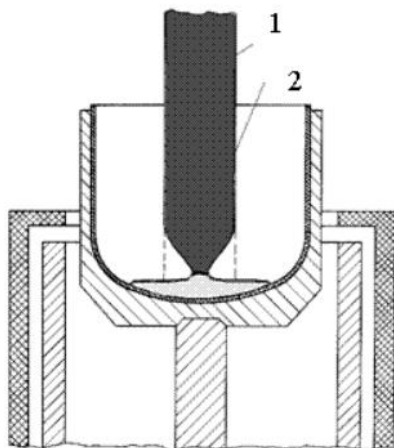
Процесс начинают при заполнении тигля материалом подходящего качества – в данном случае сверхчистым легированным кремнием, полученным путем дробления поликремния. Для предотвращения попадания примесей это следует делать в чистой комнате, а также использовать тигель из сверхчистого кварца. Все компоненты, попадающие в реактор, должны быть чистыми.

Далее расплавляют Si в тигле и поддерживают его температуру, близкой к точке плавления. Градиенты температуры в тигле можно подавить с помощью сильных магнитных полей. Затем вводят затравочный кристалл, доводят температуру до нужного уровня и начинают извлекать этот кристалл. Кристалл и тигель вращают одновременно. Направление и скорость вращения во время роста являются строго сохраняемыми секретами!

Первый проход довольно быстрый и гарантирует отсутствие в кристалле дислокаций, даже если затравочный кристалл их содержит. Затем уменьшают скорость

роста (диаметр кристалла будет продолжать расти) до получения желаемого диаметра, и продолжают наращивание торговой части кристалла со скоростью несколько мм/с. Извлечь кристалл сразу же невозможно из-за теплового шока при быстром охлаждении конца. Это может создать большие градиенты температуры и напряжений в кристалле, что обуславливает возникновение пластической деформации и зарождение в кристалле дислокаций, разрушающих совершенный кремний.

Поэтому извлечение производится постепенно при небольшом увеличении скорости подъема, что приведет к уменьшению диаметра. В итоге кристалл заканчивается конусообразным концом, аналогичным конусу затравки, рисунок 3.15.



1– монокристалл кремния; 2– окончание конуса

Рисунок 3.15 – Завершающая стадия выращивания монокристалла кремния и процедура его извлечения из расплава

Метод зонной плавки (FZ–кристаллы) позволяет получать кристаллы высшей степени чистоты, но его нелегко использовать при формировании слитков большого диаметра. Кристаллы диаметром 150 мм уже достаточно трудно изготовить. Выращивание методом зонной плавки, будучи главным методом на начальных этапах получения кремния, в настоящее время используется только для особых применений.

Основная идея метода зонной плавки – это перемещение жидкой зоны через материал затравки. Этот метод впервые использовали для очистки (зонная плавка) благодаря маленьким коэффициентам сегрегации многих примесей. Примеси, содержащиеся в загрузочном материале, остаются в расплаве и, таким образом, уходят в отходы. В результате новый кристаллизующийся материал можно получить в виде монокристалла.

Поскольку расплав никогда не вступает в контакт ни с чем в вакууме (или инертном газе), не происходит внедрения примесей, которые захватываются расплавом при растворении материала тигля, как в случае метода Чохральского. Это особенно характерно для кислорода, который невозможно исключить в случае выращивания кристаллов методом Чохральского. Поэтому FZ – кристаллы всегда используются, когда важны очень низкие концентрации кислорода.

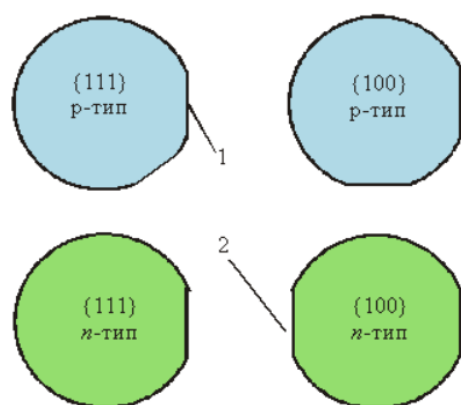
Технология формирования подложек. Формирование подложек является секретом фирм и возможно даже гораздо сложнее увидеть процесс создания подложки, чем процесс формирования кристалла кремния.

Во-первых, подложки должны быть изготовлены с исключительно точными геометрическими характеристиками. Не только диаметр, но и толщина должны быть точными, и, кроме того, их плоскостность должна быть на уровне 1 мкм при площади поверхности более чем 1000 см² для подложек диаметром 300 мм!

Процесс формирования подложек представляет собой процедуру многоступенчатой полировки подложек. Полировка и поддержание поверхности, свободной от посторонних частиц является не легкой задачей. Заключительные этапы полировки и чистки проводят в чистой комнате, где подложки пакуются для транспортировки.

Поскольку чиповые структуры всегда совмещают с кристаллографическими направлениями, важно указать кристаллографию подложки. Это осуществляется с помощью шлифовки срезов (или для очень больших подложек в 200 и более мм – бороздок) в точно установленных положениях.

Срезы также кодируют тип легирования. По соглашению технологов срезы обозначают следующее (рисунок 3.16):



1- основная плоскость; 2-
вторичная плоскость

Рисунок 3.16 – Маркировка кремниевых подложек в зависимости от кристаллографической ориентации и типа легирования

Срез только вдоль главной плоскости $\langle 111 \rangle$ обозначает подложку n -типа. Наличие среза вдоль главной и вторичной плоскостей обозначает подложку p -типа. Однако многие компании имеют специальные соглашения с производителями на заказные плоскости с ориентацией $\{100\}$. Типичные характеристики подложек могут включать более 30 позиций, наиболее важными из которых являются следующие.

- Тип легирования: n - или p -тип (p -тип является наиболее общим типом) и используемая легирующая примесь (P, As или B).
- Удельное сопротивление в общем случае находится в диапазоне $100 \text{ Ом} \cdot \text{см} - 0,001 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ с предпочтительным значением для объемного материала $(5 - 1) \text{ Ом} \cdot \text{см}$.
- Концентрация металлов и других примесей, как правило, ниже 10^{12} см^{-3} , наряду со временем жизни или диффузионной длиной (которая должна быть несколько сотен мкм).
- Концентрация кислорода и углерода, как правило, в области $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ или $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

С развитием технологии выращивания монокристаллов наблюдается постоянный рост диаметра производимых кремниевых подложек. В таблице 3.4 представлены существующие в настоящее время и планируемые параметры подложек.

Таблица 3.4 – Планируемое изменение параметров кремниевых подложек

Год начала массового производства	1990	2001	2009	2015
Диаметр подложки (мм)	200	300	450	675
Площадь подложки (см^2)	314	707	1590	3579
Топологические нормы (нм)	800	130	35	25

Применение. Кремний является базовым материалом при изготовлении планарных транзисторов и интегральных микросхем. Из кремния изготавливают выпрямительные, импульсные и СВЧ-диоды, низкочастотные и высокочастотные, мощные и маломощные биполярные транзисторы, полевые транзисторы и приборы с зарядовой связью. Рабочие

частоты планарных транзисторов достигают 10 ГГц.

Широкое применение в технике нашли кремниевые фоточувствительные приборы, особенно фотодиоды, отличающиеся высоким быстродействием. Спектр фоточувствительности кремниевых фотодетекторов (0,3–1,1 мкм) хорошо согласуется со спектром излучения многих полупроводниковых источников света. Кремниевые фотоэлементы, служащие для преобразования солнечной энергии в электрическую, получили название солнечных батарей. Они используются в системах энергоснабжения космических аппаратов. Их коэффициент полезного действия в настоящее время превышает 20 %.

Подобно германию, кремний используется для изготовления детекторов ядерных излучений, датчиков Холла и тензодатчиков. В последних используется сильная зависимость удельного сопротивления от механических деформаций.

Благодаря широкой запрещенной зоне кремниевые приборы могут работать при более высоких температурах, чем германиевые. Верхний температурный предел работы кремниевых приборов достигает 180 – 200°C.

3.3 Полупроводниковые соединения группы $A^{III}B^V$

Количество полупроводниковых соединений велико и они могут обладать самыми разнообразными электрофизическими свойствами, в ряде случаев превосходящими свойства простых полупроводников. Полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$ получаются в результате взаимодействия элементов III группы (B, Al, As, In) с элементами V группы (N, P, As, Sb). Различают нитриды, фосфиды, арсениды и антимониды. За исключением нитридов, соединения $A^{III}B^V$ кристаллизуются в решетке цинковой обманки кубического типа – сфалерит. Для нитридов характерна структура гексагонального типа – вюрцит. Соединениям этого типа присуща донорно-акцепторная связь. Подвижность носителей заряда в полупроводниках $A^{III}B^V$ ограничивается в основном рассеянием электронов и дырок на оптических тепловых колебаниях решетки, под которыми следует понимать противофазное смещение соседних атомов. Поскольку атомы A^{III} и B^V обладают некоторым ионным зарядом, то их противофазное смещение приводит к появлению дипольного момента, являющегося эффективным центром рассеяния электронов и дырок. Чем больше разность электроотрицательностей элементов, образующих соединение, тем сильнее выражена ионная составляющая химической связи. Соответственно возрастает рассеяние на оптических колебаниях и уменьшается подвижность носителей заряда. Среди всех полупроводников антимонид индия обладает рекордно высокой подвижностью электронов.

Большинство соединений $A^{III}B^V$ характеризуются незначительными отклонениями от стехиометрического состава (см.таблицу 3.5). Внутри каждой группы соединений-аналогов наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны с ростом суммарного атомного номера и атомных масс, входящих в соединение элементов. Это объясняется более сильным размытием «электронных облаков» ковалентных связей по мере продвижения вниз по периодической таблице, благодаря чему усиливается металлический характер связи. Одновременно с ослаблением ковалентных химических связей снижается температура плавления.

Абсолютное значение подвижности электронов для большинства соединений существенно превышает подвижность дырок. Исключение составляет только антимонид алюминия, у которого подвижность дырок почти в три раза превышает подвижность электронов.

Таблица 3.5 – Основные характеристики соединений $A^{III}B^V$

Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta E_g, \text{эВ}$	$\mu_n, \text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$\mu_p, \text{м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	ε
BN	3000	6,0			7,1
AlN	2400	5,88			9,1
GaN	1700	3,40	0,03		12,2
InN	1100	1,95			
AlP	2000	2,45	0,008	0,003	9,8
GaP	1467	2,26	0,019	0,012	11,1
InP	1070	4,6	0,46	0,015	12,4
AlAs	1770	2,16	0,028		10,1
GaAs	1238	1,43	0,95	0,045	13,1
InAs	942	0,36	3,3	0,046	14,6
AlSb	1060	1,58	0,02	0,055	14,4
GaSb	710	0,72	0,4	0,14	15,7
InSb	525	0,18	7,8	0,075	17,7

Примеси элементов II группы – Be, Mg, Zn, Cd, образующие твердые растворы замещения, всегда занимают в решетке $A^{III}B^V$ узлы металлического компонента и при этом являются акцепторами благодаря меньшей валентности по сравнению с валентностью замещаемых атомов. В то же время примеси элементов VI группы – S, Se, Te – всегда располагаются в узлах B^V и играют роль доноров. Более сложным характером отличается поведение примесей элементов IV группы. Поскольку в этом случае при замещении атомов одной из двух подрешеток имеется избыток или недостаток лишь одного валентного электрона, то атомы примесей IV группы могут занимать узлы как A^{III} , так и B^V , проявляя при этом донорные или акцепторные свойства соответственно. Замещение должно сопровождаться наименьшей деформацией кристаллической решетки. Поэтому критерием донорного или акцепторного действия примесей может служить соответствие размеров замещающего и замещаемого атомов.

Примеси элементов переходной группы (Fe, Co, Ni...) создают в полупроводниках $A^{III}B^V$ глубоколежащие энергетические уровни акцепторного типа и являются эффективными рекомбинационными ловушками. Легирование арсенида галлия железом и хромом используется для получения кристаллов с высоким удельным сопротивлением (до $10^7 \text{ Ом}\cdot\text{м}$). Такой материал называют *полуизолирующим*.

В полупроводниках с высокой подвижностью электронов (InSb, InAs, GaAs) энергия ионизации мелких доноров (S, Se, Te, Sn) составляет от единицы до нескольких тысячных электронвольт.

Существенной особенностью процесса диффузии в полупроводниках $A^{III}B^V$ является его зависимость от давления паров летучего компонента группы B^V , которое определяет концентрацию дефектов в решетке.

Ценным свойством многих полупроводников $A^{III}B^V$ является высокая эффективность излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда. Для генерации излучения в видимой области спектра ширина запрещенной зоны полупроводника должна превышать 1,7 эВ. Из соединений $A^{III}B^V$ этому условию удовлетворяют фосфид галлия и нитрид галлия. Материалы с более узкой запрещенной зоной способны эффективно излучать и в ИК-области спектра.

При получении неразлагающихся соединений $A^{III}B^V$ синтез осуществляют непосредственно сплавлением исходных компонентов, например индия и сурьмы. Дальнейшие технологические операции принципиально не отличаются от применяемых при производстве германия. При получении кристаллов разлагающихся соединений технологическое оборудование усложняется. Для предотвращения испарения летучего компонента синтез и кристаллизацию необходимо проводить в замкнутом нагреваемом объеме.

Арсенид галлия – один из самых перспективных полупроводников. Большая

ширина запрещенной зоны (1,43 эВ), высокая подвижность электронов ($0,85 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$)) позволяют создавать на основе GaAs приборы, работающие в области высоких температур и высоких частот. Приборы на основе арсенида галлия по частотным свойствам превосходят германиевые, а по рабочим температурам (до 450°C) – кремниевые. Обычно арсенид галлия получают с электронной электропроводностью и концентрацией электронов выше 10^{22} м^{-3} . Полуизолирующие кристаллы с концентрацией 10^{15} м^{-3} и ниже выращивают в присутствии кислорода в реакционной камере, а также путем диффузии меди. Снижение концентрации свободных электронов в таких кристаллах происходит не потому, что они становятся более чистыми, а в результате компенсации примеси. Акцепторами в арсениде галлия являются цинк, кадмий, медь, донорами – сера, селен и элементы IV группы.

Арсенид галлия применяют при изготовлении светодиодов, параметрических и туннельных диодов, диодов Ганна, лазеров, полевых транзисторов, солнечных батарей, фотоэлементов, дозиметров рентгеновского излучения и др. приборов. Разрабатываются интегральные схемы на подложке из арсенида галлия.

Антимонид индия имеет очень малую ширину запрещенной зоны (0,17 эВ), очень высокую (самую высокую) подвижность электронов ($7,7 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) и хорошие оптические свойства.

Вследствие малой ширины запрещенной зоны при комнатной температуре электропроводность его становится не примесной, а собственной. В области примесной электропроводности материал близок к вырождению. Фотопроводимость InSb охватывает широкую область, лежащую в инфракрасной области спектра, доходя до 8 мкм. Максимум фотопроводимости соответствует длине волны 6,7 мкм.

InSb используют при изготовлении детекторов в инфракрасной области спектра, датчиков Холла, туннельных диодов, термоэлектрических генераторов, лазеров, тензометров. Выращивание чистых кристаллов InSb не представляет особых технологических трудностей, так как температура плавления низкая (525°C) и ни один из его компонентов не взаимодействует с обычно используемыми тигельными материалами. Материал получают сплавлением высокочистых индия и сурьмы в стехиометрическом соотношении. Материал проходит зонную очистку, а монокристаллы из него получают по методу вытягивания.

Фосфид галлия, имеющий большую ширину запрещенной зоны (2,25 эВ), широко применяют в серийном производстве светодиодов. GaP с электронной электропроводностью, используемый при изготовлении светодиодов, обычно выращивают в герметизированном объеме путем вытягивания из расплава по методу Чохральского. Фосфид галлия с концентрацией электронов $10^{17} - 10^{20} \text{ м}^{-3}$ получают синтезом из газовой фазы или путем компенсации, легируя GaP с электронной электропроводностью медью. Донорами в GaP являются кислород, сера, селен, теллур, кремний, олово, акцепторами – магний, цинк, кадмий, бериллий, углерод. Собственная электропроводность GaP из-за большой ширины запрещенной зоны не наблюдается даже при 1000 К.

Антимонид галлия – в отличие от других соединений группы $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ обладает чрезвычайно высокой чувствительностью к механическим напряжениям. Удельное сопротивление «чистого» GaSb увеличивается в два раза при воздействии давления $4 \cdot 10^8$ Па. Это изменение объясняется уменьшением подвижности электронов при приложении давления к кристаллу. При таком же давлении, приложенном к кристаллам InP и GaAs, их удельное сопротивление изменяется всего на 3 %. Благодаря высокой чувствительности к деформациям антимонид галлия используют при изготовлении тензометров.

Из других соединений этой группы можно отметить арсенид индия (InAs), который в основном используют при изготовлении датчиков Холла, а также фотодиодов и лазеров. Фосфид индия (InP) применяют при изготовлении лазеров.

